

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-145954

(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl. C08F220/28
 C08K 5/00
 C08L 33/14
 G03F 7/039
 H01L 21/027

(21)Application number : 2000-343762

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 10.11.2000

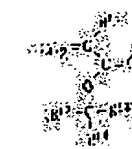
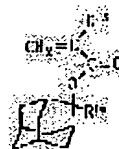
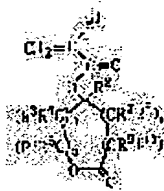
(72)Inventor : TSUTSUMI KIYOHARU
 FUNAKI KATSUNORI

(54) POLYMER COMPOUND FOR PHOTORESIST AND METHOD FOR PRODUCING THE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer compound for photoresist, containing uniformly distributed monomer units, having small intramolecular and intermolecular compositional distributions and exhibiting excellent etching resistance.

SOLUTION: The polymer compound for photoresist is produced by the copolymerization of a monomer mixture containing three kinds of (meth)acrylic acid esters comprising (A) a compound of formula 1, (B) a compound of formula 2 and/or 3 and (C) a (meth)acrylic acid ester of formula 4 having a substituted adamantane ring (R2, R12 and R13 are each H or a 1-3C hydrocarbon group; R14 is a 6-20C bridged alicyclic hydrocarbon group; R16 is methyl or the like; R18 and R19 are each H, hydroxy group, oxo group or carboxy group provided that R18 and R19 are not H at the same time; (p), (q), (r) and (s) are each 0 or 1; and p+q+r+s is 2-4).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Best Available Copy

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-145954

(P 2 0 0 2 - 1 4 5 9 5 4 A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) |
|----------------------------|------|------------|-------------|
| C08F220/28 | | C08F220/28 | 2H025 |
| C08K 5/00 | | C08K 5/00 | 4J002 |
| C08L 33/14 | | C08L 33/14 | 4J100 |
| G03F 7/039 | 601 | G03F 7/039 | 601 |
| H01L 21/027 | | H01L 21/30 | 502 R |
| 審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全9頁) | | | |

(21) 出願番号 特願2000-343762 (P 2000-343762)

(22) 出願日 平成12年11月10日 (2000.11.10)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 堤 聖晴

兵庫県姫路市網干区新在家940

(72) 発明者 松木 克典

兵庫県姫路市網干区新在家1367-5

(74) 代理人 100101362

弁理士 後藤 幸久

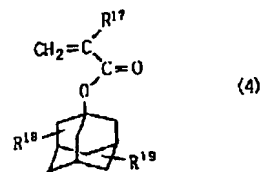
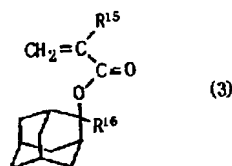
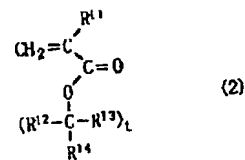
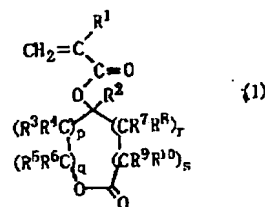
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト用高分子化合物及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 各モノマーユニットが偏在せず、分子間や分子内で組成分布の小さく、しかもエッチング耐性に優れたフォトレジスト用高分子化合物を得る。

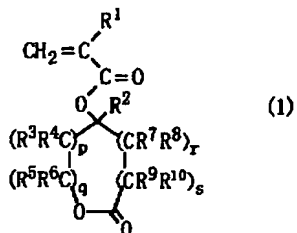
【解決手段】 (A) 式1、(B) 式2又は3の少なくとも1種、(C) 式4の置換基を有するアダマンタン環を有する(メタ)アクリル酸エステルの3種の(メタ)アクリル酸エステルを含む単量体混合物を共重合したフォトレジスト用高分子化合物。(R¹、R¹³、R¹⁵は水素又は炭素数1~3の炭化水素基。R¹⁴は炭素数6~20の有橋脂環式炭化水素基。R¹⁶はメチル基等。R¹⁸、R¹⁹は、水素、ヒドロキシル基、オキソ基又はカルボキシル基。但し、R¹⁸及びR¹⁹は同時に水素ではない。p、q、r及びsは0又は1。但し、p+q+r+s=2~4)



【特許請求の範囲】

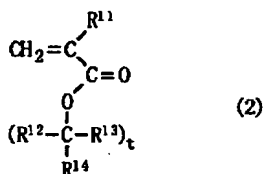
【請求項1】 (A) 下記式(1)

【化1】



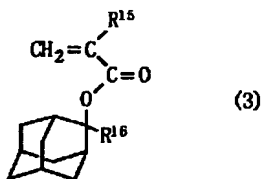
(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示す。R²は水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基を示す。R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。p、q、r及びsは、それぞれ独立に、0又は1を示す。但し、p+q+r+s=2～4である)で表される5～7員のラクトン環を有する(メタ)アクリル酸エステル、(B)下記式(2)

【化2】



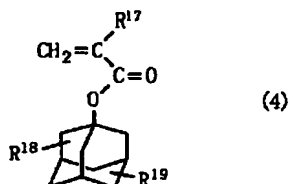
(式中、R¹¹は水素原子又はメチル基を示す。R¹²及びR¹³は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基を示す。R¹⁴は炭素数6～20の有橋脂環式炭化水素基を示す。tは0～5の整数を示す)で表される有橋脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル、及び下記式(3)

【化3】



(式中、R¹⁵は水素原子又はメチル基を示す。R¹⁶はメチル基又はエチル基を示す)で表されるアダマンタン環を有する(メタ)アクリル酸エステルから選択された少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル、及び

【化4】



(式中、R¹⁷は水素原子又はメチル基を示す。R¹⁸及びR¹⁹は、アダマンタン環に結合している置換基であり、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、オキシ基

又はカルボキシル基を示す。但し、R¹⁸及びR¹⁹の少なくとも一方は、ヒドロキシル基、オキシ基又はカルボキシル基である)で表される置換基を有するアダマンタン環を有する(メタ)アクリル酸エステルの3種の(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含む単量体混合物を共重合して得られるフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項2】 (メタ)アクリル酸エステル(C)のFedorsの方法による溶解度パラメーターの値が20.4(J/cm³)^{1/2}～23.5(J/cm³)^{1/2}の

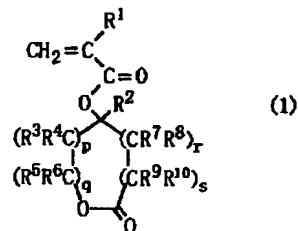
範囲である請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項3】 (メタ)アクリル酸エステル(C)の共重合比率が1～50モル%であり、重量平均分子量が1,000～500,000である請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項4】 Fedorsの方法による溶解度パラメーターの値が19.4(J/cm³)^{1/2}～24.6(J/cm³)^{1/2}の範囲である請求項1～3の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物。

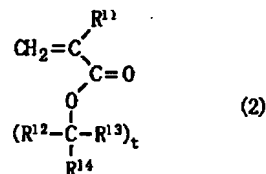
20 【請求項5】 (A) 下記式(1)

【化5】



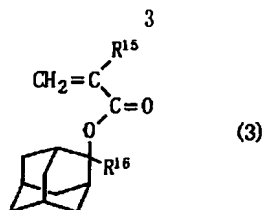
(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示す。R²は水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基を示す。R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。p、q、r及びsは、それぞれ独立に、0又は1を示す。但し、p+q+r+s=2～4である)で表される5～7員のラクトン環を有する(メタ)アクリル酸エステル、(B)下記式(2)

【化6】



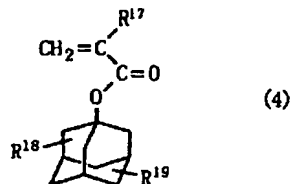
(式中、R¹¹は水素原子又はメチル基を示す。R¹²及びR¹³は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基を示す。R¹⁴は炭素数6～20の有橋脂環式炭化水素基を示す。tは0～5の整数を示す)で表される有橋脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル、及び下記式(3)

【化7】



(式中、 R^{15} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{16} はメチル基又はエチル基を示す) で表されるアダマンタン環を有する (メタ) アクリル酸エステルから選択された少なくとも 1 種の (メタ) アクリル酸エステル、及び (C) 下記式 (4)

【化 8】



(式中、 R^{17} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{18} 及び R^{19} は、アダマンタン環に結合している置換基であり、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、オキソ基又はカルボキシル基を示す。但し、 R^{18} 及び R^{19} の少なくとも一方は、ヒドロキシル基、オキソ基又はカルボキシル基である) で表される置換基を有するアダマンタン環を有する (メタ) アクリル酸エステルの 3 種の (メタ) アクリル酸エステルを少なくとも含む単量体混合物を共重合に付して、(メタ) アクリル酸エステル共重合体を得ることを特徴とするフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1～4 の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤を少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体の微細加工などを行う際に用いるフォトレジスト用的高分子化合物と、この高分子化合物の製造方法、及び前記の高分子化合物を含有するフォトレジスト用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体製造工程で用いられるフォトレジスト用樹脂は、基板密着性を示す部分と、露光によって光酸発生剤から発生する酸により脱離してアルカリ現像液に対して可溶になる部分が必要である。また、フォトレジスト用樹脂は、露光後のドライエッチングに対して耐性を有することが必要である。

【0003】 従来、アクリル系のフォトレジスト用樹脂では、基板密着性を付与する構造としてラクトン環骨格を有する (メタ) アクリル酸エステル類が提案されている。また、ドライエッチング耐性を有する構造として、脂環式炭化水素骨格を有する (メタ) アクリル酸エステル類が提案されている。酸脱離性は、これらの少なくとも一方のエステル結合部位を第 3 級炭素にすることで達

成できる。従って、前記二者を共重合することにより、フォトレジスト用樹脂として必要な機能が集積されたポリマーを得ることが可能である。しかし、実際には、前記ラクトン環は極性が非常に高い一方、脂環式炭化水素骨格は極性が非常に低いという特徴を持っていることから、前記 2 種の単量体を共重合に付すと、前者は前者、後者は後者で単独重合する傾向があり、その結果、ランダム重合体にはならず分子間或いは分子内で大きな組成分布を持つポリマーが生成しやすい。このようなポリマーをフォトレジスト用樹脂として用いると、フォトレジスト用の溶媒に溶解しにくい、基板にスピコートする際に相分離構造を形成してレジストパターンの形成の障害となる等の不具合が生じやすい。

【0004】 また、十分な基板密着性を付与するためには、ラクトン環骨格を有する単量体を例えば 50 モル% 近く用いる必要があるが、ラクトン環はエッチング耐性に乏しいため、ポリマーとして十分なエッチング耐性を得ることは困難である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、各モノマーユニットが偏在せず、分子間や分子内で組成分布の小さい高分子化合物であって、しかもエッチング耐性に優れたフォトレジスト用高分子化合物と、該フォトレジスト用高分子化合物の製造方法、及び該フォトレジスト用高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供することにある。

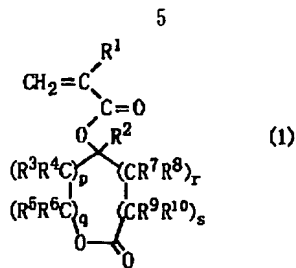
【0006】 本発明の他の目的は、基板に対する密着性、アルカリ可溶性及びエッチング耐性に優れるとともに、フォトレジスト用溶媒に溶解しやすいフォトレジスト用高分子化合物と、該フォトレジスト用高分子化合物の製造方法、及び該フォトレジスト用高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定のラクトン環骨格を有する (メタ) アクリル酸エステルと特定の脂環式骨格を有する (メタ) アクリル酸エステルに、第 3 成分として前記 2 成分の中間の極性を持つ特定の脂環式骨格を有する (メタ) アクリル酸エステルを加えて 3 元共重合すると、生成するポリマーの分子間及び分子内における組成分布の拡大を回避できると共に、高いエッチング耐性が得られることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものである。

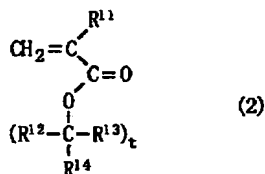
【0008】 すなわち、本発明は、(A) 下記式 (1)

【化 9】



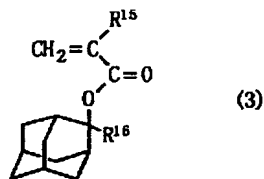
〔式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。 R^2 は水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基を示す。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。 p 、 q 、 r 及び s は、それぞれ独立に、0又は1を示す。但し、 $p+q+r+s=2\sim4$ である〕で表される5～7員のラクトン環を有する(メタ)アクリル酸エステル、(B)下記式(2)

〔化10〕



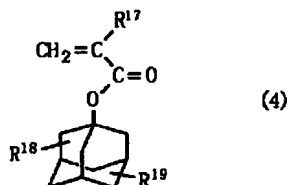
〔式中、 R^{11} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基を示す。 R^{14} は炭素数6～20の有橋脂環式炭化水素基を示す。 t は0～5の整数を示す〕で表される有橋脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル、及び下記式(3)

〔化11〕



〔式中、 R^{15} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{16} はメチル基又はエチル基を示す〕で表されるアダマンタン環を有する(メタ)アクリル酸エステルから選択された少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル、及び(C)下記式(4)

〔化12〕



〔式中、 R^{17} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{18} 及び R^{19} は、アダマンタン環に結合している置換基であり、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、オキソ基又はカルボキシル基を示す。但し、 R^{18} 及び R^{19} の少なくとも一方は、ヒドロキシル基、オキソ基又はカルボキシル基である〕で表される置換基を有するアダマンタン

環を有する(メタ)アクリル酸エステルの3種の(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含む単量体混合物を共重合して得られるフォトレジスト用高分子化合物を提供する。

〔0009〕前記(メタ)アクリル酸エステル(C)のFedorsの方法による溶解度パラメーターの値は、例えば $20.4(J/cm^3)^{1/2}\sim 23.5(J/cm^3)^{1/2}$ の範囲である。

〔0010〕上記のフォトレジスト用高分子化合物は、(メタ)アクリル酸エステル(C)の共重合比率が1～50モル%であり、重量平均分子量が1,000～500,000であってもよい。また、上記フォトレジスト用高分子化合物は、Fedorsの方法による溶解度パラメーターの値が $19.4(J/cm^3)^{1/2}\sim 24.6(J/cm^3)^{1/2}$ の範囲であってもよい。

〔0011〕本発明は、また、(A)前記式(1)で表される5～7員のラクトン環を有する(メタ)アクリル酸エステル、(B)前記式(2)で表される有橋脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル、及び前記式(3)で表されるアダマンタン環を有する(メタ)アクリル酸エステルから選択された少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル、及び(C)前記式(4)で表される置換基を有するアダマンタン環を有する(メタ)アクリル酸エステルの3種の(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含む単量体混合物を共重合に付して、(メタ)アクリル酸エステル共重合体を得ることを特徴とするフォトレジスト用高分子化合物の製造方法を提供する。

〔0012〕本発明は、さらに、上記のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤を少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供する。なお、本明細書では、「アクリル」と「メタクリル」とを「(メタ)アクリル」、「アクリロイル」と「メタクリロイル」とを「(メタ)アクリロイル」等と総称する場合がある。

〔0013〕

〔発明の実施の形態〕本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、(A)前記式(1)で表される5～7員のラクトン環を有する(メタ)アクリル酸エステル、(B)前記式(2)で表される有橋脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル、及び前記式(3)で表されるアダマンタン環を有する(メタ)アクリル酸エステルから選択された少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル、及び(C)前記式(4)で表される置換基を有するアダマンタン環を有する(メタ)アクリル酸エステルの3種の(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含む単量体混合物の共重合体で構成されている。なお、式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される化合物において異性体が存在する場合には、それらは単独又は混合物として使用できる。

〔0014〕〔(メタ)アクリル酸エステル(A)〕本

発明では、(メタ)アクリル酸エステル(A)として式(1)で表される化合物を用いる。

【0015】式(1)中、 R^1 における炭素数1~3の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基の C_{1-3} アルキル基；アリル基等の C_{1-3} アルケニル基；シクロプロピル基の C_3 シクロアルキル基などが挙げられる。

【0016】式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルの中でも、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン類($p=q=1$, $r=s=0$ である化合物)、 β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン類($p=r=1$, $q=s=0$ である化合物)、 β -(メタ)アクリロイルオキシ- δ -バレロラクトン類($p=q=r=1$, $s=0$ である化合物)などが好ましい。

【0017】式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルの代表的な例として以下の化合物が挙げられる。

【A-1】 α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=H$, $p=q=1$, $r=s=0$)

【A-2】 α -(メタ)アクリロイルオキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトン($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=C$
 H_3 , $R^3=R^4=R^5=R^6=H$, $p=q=1$, $r=s=0$)

【A-3】 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β , β -ジメチル- γ -ブチロラクトン($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=R^3=CH_3$, $R^4=R^5=R^6=H$, $p=q=1$, $r=s=0$)

【A-4】 α -(メタ)アクリロイルオキシ- α , β , β -トリメチル- γ -ブチロラクトン($R^1=H$ 又は C
 H_3 , $R^2=R^3=R^4=CH_3$, $R^5=R^6=H$, $p=q=1$, $r=s=0$)

【A-5】 α -(メタ)アクリロイルオキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=R^3=CH_3$, $R^4=R^5=R^6=H$, $p=q=1$, $r=s=0$)

【A-6】 α -(メタ)アクリロイルオキシ- α , γ , γ -トリメチル- γ -ブチロラクトン($R^1=H$ 又は C
 H_3 , $R^2=R^3=R^4=CH_3$, $R^5=R^6=H$, $p=q=1$, $r=s=0$)

【A-7】 β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=H$, $p=r=1$, $q=s=0$)

【A-8】 β -(メタ)アクリロイルオキシ- β -メチル- γ -ブチロラクトン($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=C$
 H_3 , $R^3=R^4=R^5=R^6=H$, $p=r=1$, $q=s=0$)

【A-9】 β -(メタ)アクリロイルオキシ- β -メチル- δ -バレロラクトン($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=C$
 H_3 , $R^3=R^4=R^5=R^6=R^7=R^8=H$, $p=q=r$

$=1$, $s=0$)

【0018】式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルはポリマーに基板密着性機能を付与する。

【0019】式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルは、(メタ)アクリル酸又はその反応性誘導体と、式(1)の化合物に対応するアルコールとをエステル化反応に付すことにより得ることができる。エステル化反応は、酸触媒、塩基、エステル交換触媒等を用いた慣用の方法により行うことができる。

【0020】[(メタ)アクリル酸エステル(B)]本発明では、(メタ)アクリル酸エステル(B)として式(2)で表される化合物及び式(3)で表される化合物から選択された少なくとも1種の化合物を用いる。

【0021】式(2)中、 $R^{1'}$, $R^{1'}$ における炭素数1~3の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基の C_{1-3} アルキル基；アリル基等の C_{1-3} アルケニル基；シクロプロピル基の C_3 シクロアルキル基などが挙げられる。 $R^{1'}$ における炭素数6~20の有橋脂環式炭化水素基に対応する有橋脂環式炭化水素環(橋かけ炭素環)には、例えば、アダマンタン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環、ボルナン環、イソボルナン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環、パーフルオロアントラセン環、トリシクロ[5.2.1.0^{1,6}]デカン環、トリシクロ[4.2.2.1^{1,4}]ウンデカン環、テトラシクロ[4.4.0.1^{1,6}.1^{7,10}]ドデカンなどの2~4環の有橋脂環式炭化水素環などが含まれる。これらの有橋脂環式炭化水素環の中でも、アダマンタン環、ノルボルナン環、イソボルナン環等が好ましい。前記有橋脂環式炭化水素環は、メチル基等のアルキル基(例えば、 C_{1-4} アルキル基など)、塩素原子等のハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0022】式(2)中、 t は0~5の整数、好ましくは0~2の整数、特に好ましくは0又は1を示す。

【0023】前記式(2)又は(3)で表される化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

【B-1】1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン(式(2))； $R^{1'}=H$ 又は CH_3 , $R^{1''}=R^{1''}=CH_3$, $R^{1'''}=1$ -アダマンチル基、 $t=1$)

【B-2】1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-エチルプロピル)アダマンタン(式(2))； $R^{1'}=H$ 又は CH_3 , $R^{1''}=R^{1''}=CH_2CH_3$, $R^{1'''}=1$ -アダマンチル基、 $t=1$)

【B-3】1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン(式(2))； $R^{1'}=H$ 又は CH_3 , $R^{1''}=CH_2CH_3$, $R^{1'''}=CH_3$, $R^{1''''}=1$ -アダマンチル基、 $t=1$)

【B-4】1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)アダマンタン(式(2))； $R^{1'}$

=H又はCH₃、R¹²=CH(CH₃)₂、R¹³=CH₃、R¹⁴=1-アダマンチル基、t=1)

[B-5] 1-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン(式(2))；R¹¹=H又はCH₃、R¹⁴=1-アダマンチル基、t=0)

[B-6] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 5-ジメチルアダマンタン(式(2))；R¹¹=H又はCH₃、R¹⁴=3, 5-ジメチルアダマンタン-1-イル基、t=0)

[B-7] 2-(メタ)アクリロイルオキシノルボルナン(式(2))；R¹¹=H又はCH₃、R¹⁴=2-ノルボルニル基、t=0)

[B-8] 2-(メタ)アクリロイルオキシイソボルナン(式(2))；R¹¹=H又はCH₃、R¹⁴=2-イソボルニル基、t=0)

[B-9] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン(式(3))；R¹⁴=H又はCH₃、R¹⁶=CH₃)

[B-10] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン(式(3))；R¹⁴=H又はCH₃、R¹⁶=CH₂CH₃)

[0024] 式(2)又は(3)で表される(メタ)アクリル酸エステルは、有橋脂環式炭化水素環を有するので、ポリマーに耐エッチング性機能を付与する。また、式(2)で表される化合物のうちt=1~5の化合物、及び式(3)で表される化合物は、ポリマーに酸脱離性機能を付与する。(メタ)アクリル酸エステル(B)としては、酸脱離性機能を付与するモノマーを少なくとも1種使用するのが好ましい。

[0025] 式(2)又は(3)で表される(メタ)アクリル酸エステルは、(メタ)アクリル酸又はその反応性誘導体と、式(2)又は(3)で表される化合物に対応するアルコールとをエステル化反応に付すことにより得ることができる。エステル化反応は、酸触媒、塩基、エステル交換触媒等を用いた慣用の方法により行うことができる。

[0026] [(メタ)アクリル酸エステル(C)] 本発明では、(メタ)アクリル酸エステル(C)として式(4)で表される化合物を用いる。

[0027] 式(4)中、R¹⁸及びR¹⁹は、アダマンタン環に結合している置換基であり、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、オキシ基又はカルボキシル基を示す。但し、R¹⁸及びR¹⁹の少なくとも一方は、ヒドロキシル基、オキシ基又はカルボキシル基である。R¹⁸及びR¹⁹の少なくとも一方は、特にヒドロキシル基であるのが好ましい。

[0028] 式(4)で表される化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。なお、化合物名の後ろの数値は後述の溶解度パラメーターの値(2つの数字はアクリレート/メタクリレートを示す)である。

[C-1] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン(R¹⁷=H又はCH₃、R¹⁸=OH、R¹⁹=H) [22.79(J/cm³)^{1/2}/22.21(J/cm³)^{1/2}]

[C-2] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 5-ジヒドロキシアダマンタン(R¹⁷=H又はCH₃、R¹⁸=R¹⁹=OH) [25.12(J/cm³)^{1/2}/24.43(J/cm³)^{1/2}]

[C-3] 1-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン-4-オン(R¹⁷=H又はCH₃、R¹⁸=4-オキソ基、R¹⁹=H) [22.39(J/cm³)^{1/2}/21.81(J/cm³)^{1/2}]

[C-4] 1-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン-4, 6-ジオン(R¹⁷=H又はCH₃、R¹⁸=4-オキソ基、R¹⁹=6-オキソ基) [24.45(J/cm³)^{1/2}/23.76(J/cm³)^{1/2}]

[C-5] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-カルボキシアダマンタン(R¹⁷=H又はCH₃、R¹⁸=COOH、R¹⁹=H) [21.91(J/cm³)^{1/2}/21.64(J/cm³)^{1/2}]

[C-6] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 5-ジカルボキシアダマンタン(R¹⁷=H又はCH₃、R¹⁸=R¹⁹=COOH) [23.33(J/cm³)^{1/2}/23.02(J/cm³)^{1/2}]

[C-7] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-カルボキシー-5-ヒドロキシアダマンタン(R¹⁷=H又はCH₃、R¹⁸=COOH、R¹⁹=OH) [24.17(J/cm³)^{1/2}/23.81(J/cm³)^{1/2}]

[0029] 式(4)で表される(メタ)アクリル酸エステルは、前記(メタ)アクリル酸エステル(A)と(メタ)アクリル酸エステル(B)の中間の極性を有するため、共重合の際の組成分布の偏在を抑制する機能を有すると共に、親水性基の結合したアダマンタン環を有しているため、エッチング耐性を保持しつつ、ポリマーに基板密着性機能を付与する。

[0030] 式(4)で表される(メタ)アクリル酸エステルは、(メタ)アクリル酸又はその反応性誘導体と、式(4)で表される化合物に対応するアルコールとをエステル化反応に付すことにより得ることができる。エステル化反応は、酸触媒、塩基、エステル交換触媒等を用いた慣用の方法により行うことができる。

[0031] 本発明において、好ましい(メタ)アクリル酸エステル(C)は、Fedorsの方法[Polym. Eng. Sci., 14, 147(1974)参照]による溶解度パラメーターの値(以下、単に「SP値」と称することがある)が20.4(J/cm³)^{1/2}~23.5(J/cm³)^{1/2}[=10.0(cal/cm³)^{1/2}~11.5(cal/cm³)^{1/2}]の範囲である。このような(メタ)アクリル酸エステル(C)を用いると、特に各モノマー単位が均一に分布したランダム共重合体を得ることがで

きる。

【0032】本発明のフォトレジスト用高分子化合物において、前記3種の(メタ)アクリル酸エステル

(A)、(B)及び(C)の共重合比率は、それらの組み合わせに応じて適宜設定できるが、(メタ)アクリル酸エステル(A)の比率は、通常1~98モル%、好ましくは10~80モル%、さらに好ましくは20~70モル%程度であり、(メタ)アクリル酸エステル(B)の比率は、通常1~98モル%、好ましくは10~80モル%、さらに好ましくは20~70モル%程度であり、(メタ)アクリル酸エステル(C)の比率は、通常1~50モル%、好ましくは2~40モル%、さらに好ましくは3~30モル%程度である。

【0033】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、フォトレジスト用樹脂としての特性を損なわない範囲で、前記3種の(メタ)アクリル酸エステル以外のモノマーが共重合されていてもよい。前記3種の(メタ)アクリル酸エステル以外のモノマーの共重合比率は、例えば0~10モル%、好ましくは0~5モル%程度である。

【0034】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、Fedorsの方法[Polym. Eng. Sci., 14, 147 (1974)参照]による溶解度パラメーターの値(以下、単に「SP値」と称することがある)が $19.4 \text{ (J/cm}^3)^{1/2} \sim 24.6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ [= $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2} \sim 12 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$]の範囲にあるのが好ましい。

【0035】このような溶解度パラメーターを有する高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物を半導体基板(シリコンウェハー)に塗布して形成されたレジスト塗膜は、基板に対する接着性(密着性)に優れるとともに、アルカリ現像により解像度の高いパターンを形成することができる。溶解度パラメーターの値が $19.4 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ より低いと、基板に対する接着性が低下して、現像によりパターンが剥がれて残らないという問題が起こりやすい。また、溶解度パラメーターの値が $24.6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ より大きいと、基板にはじかれて塗布することが困難になりやすい上、アルカリ現像液に対する親和性が高くなり、その結果、露光部と未露光部の溶解性のコントラストが悪くなって解像度が低下しやすくなる。

【0036】本発明では、高分子化合物の重量平均分子量(Mw)は、例えば1,000~500,000程度、好ましくは3,000~50,000程度であり、分子量分布(Mw/Mn)は、例えば1.5~3.5程度である。なお、前記Mnは数平均分子量(ポリスチレン換算)を示す。

【0037】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、前記(メタ)アクリル酸エステル(A)、(メタ)アクリル酸エステル(B)、及び(メタ)アクリル酸エ

ステル(C)の3種の(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含むモノマー混合物を共重合させることにより得ることができる。(メタ)アクリル酸エステル

(A)、(メタ)アクリル酸エステル(B)、及び(メタ)アクリル酸エステル(C)は、それぞれ単独で又は2以上を組み合わせ使用できる。重合は、溶液重合、熔融重合など、アクリル系ポリマーを製造する際に用いる慣用の方法により行うことができる。

【0038】本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、前記本発明のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを含んでいる。

【0039】光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩(例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど)、スルホニウム塩(例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど)、スルホン酸エステル[例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1,2,3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1,3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど]、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体(ジフェニルジスルホンなど)、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせ使用できる。

【0040】光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度や前記高分子化合物における各モノマー単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、前記高分子化合物100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは1~25重量部、さらに好ましくは2~20重量部程度の範囲から選択できる。

【0041】フォトレジスト用樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂(例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など)などのアルカリ可溶成分、着色剤(例えば、染料など)、有機溶媒(例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルビトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒など)などを含んでもよい。

【0042】このフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜(レジスト膜)に光線を露光して(又は、さらに露光後ベークを行い)潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成

できる。

【0043】基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトリソスト用樹脂組成物の塗布は、スピコート、ディップコート、ローラコートなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.1~20 μ m、好ましくは0.3~2 μ m程度である。

【0044】露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなど）などが使用される。露光エネルギーは、例えば1~1000mJ/cm²、好ましくは10~500mJ/cm²程度である。

【0045】光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により、例えば前記高分子化合物のアルカリ可溶性ユニットのカルボキシル基等の保護基（脱離性基）が速やかに脱離して、可溶性に寄与するカルボキシル基等が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、特定の3種の（メタ）アクリル酸エステルを共重合させるので、各モノマーユニットが偏在しないランダムな構造を有するとともに、高いエッチング耐性を示す。また、基板に対する密着性、アルカリ可溶性及びエッチング耐性に優れるとともに、フォトリソスト用溶媒に溶解しやすい。そのため、フォトリソスト用樹脂として好適に使用でき、微細なパターンを高い精度で形成することができる。

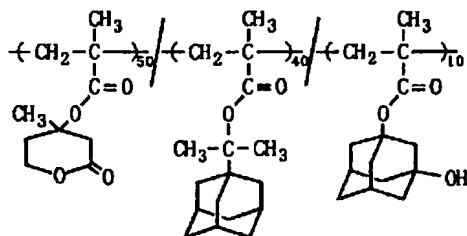
【0047】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、化合物番号（モノマー番号）の後ろに「メタクリレート」とあるのは、各化合物番号に属する2つの化合物のうちメタクリロイルオキシ基を有する化合物を示す。構造式中の括弧の右下の数字は該モノマー単位のモル%を示す。

【0048】実施例1

下記構造の樹脂の合成

【化13】



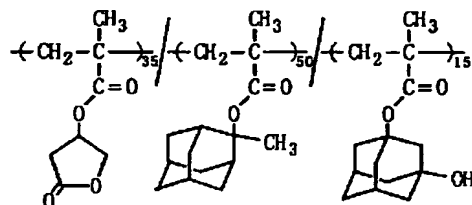
還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー [A-9]（メタクリレート）1.74

g（8.79ミリモル）、モノマー [B-1]（メタクリレート）1.84g（7.02ミリモル）、モノマー [C-1]（メタクリレート）0.42g（1.78ミリモル）及び開始剤（和光純薬工業製V-65）0.40gを入れ、THF（テトラヒドロフラン）16.00gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度THF16.00gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂2.75gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が6800、分子量分布（Mw/Mn）が1.89であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）分析では、1.5~2.5ppm（ブロード）のほか、3.3ppm、4.1ppm、4.6ppmに強いシグナルが観測された。ポリマーのSP値は22.23（J/cm³）^{1/3}である。

【0049】実施例2

下記構造の樹脂の合成

【化14】



還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコにモノマー [A-7]（メタクリレート）1.06g（6.79ミリモル）、モノマー [B-9]（メタクリレート）2.26g（9.66ミリモル）、モノマー [C-1]（メタクリレート）0.68g（2.88ミリモル）及び開始剤（和光純薬工業製V-65）0.40gを入れ、THF（テトラヒドロフラン）16.00gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度THF16.00gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより所望の樹脂2.98gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が7300、分子量分布（Mw/Mn）が2.04であった。¹H-NMR（DMSO-d₆中）分析では、1.5~2.5ppm（ブロード）のほか、3.3ppm、4.1ppm、4.6ppm、5.3ppmに強いシグナルが観測された。ポリマーのSP値は22.03（J/cm³）^{1/3}である。

【0050】評価試験

上記実施例で得られたポリマーのそれぞれについて、ポリマー100重量部とトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート10重量部とを乳酸エチルと混合して、ポリマー濃度17重量%のフォトレジスト用樹脂組成物を調製した。このフォトレジスト用樹脂組成物をシリコンウエハーにスピンコーティング法により塗布し、厚み1.0 μ mの感光層を形成した。ホットプレート上で温度100℃で150秒間プリベークした後、波

長247nmのKrFエキシマレーザーを用い、マスクを介して、照射量30mJ/cm²で露光した後、100℃の温度で60秒間ポストベークした。次いで、0.3Mのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により60秒間現像し、純水でリンスしたところ、何れの場合も、0.20 μ mのライン・アンド・スペースパターンが得られた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA09 AA14 AB16 AC04
AC08 AD03 BE00 BE10 BG00
BJ10 CB14 CB41 CB51 FA17
4J002 BG071 EB106 EQ036 EY296
GP03
4J100 AL08P AL08Q AL08R BA03R
BA16R BC09Q BC09R BC27Q
BC53P CA05 DA01 DA39
JA38

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.